



特 許 願 (2)

昭和 50 年 5 月 23 日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

1. 発 明 の 名 称

オレフィン共重合体に芳香核を導入する方法

2. 発 明 者

住 所 広島県大竹市御園一丁目2番6号

氏 名 ト 戸 マツ トシ ハル 春 (外2名)

3. 特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

名 称 (588) 三井石油化学工業株式会社

代 表 者 鳥 居 保

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目4番1号

丸ノ内ビルディング 785 区

氏 名 (5577) 高 橋 政 博

電話 東京 201-4084

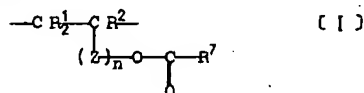
明 細 書

1. 発 明 の 名 称

オレフィン共重合体に芳香核を導入する方法

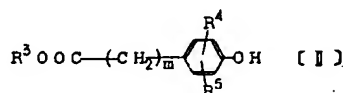
2. 特 許 請 求 の 範 囲

① 一般式



(ここで R¹, R² は水素およびアルキル基から選ばれる基、Z はアルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基またはこれらの結合であり、

n は 0 または 1 である。R⁷ は炭素原子数 10 以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはこれらの結合である) で示される重合単位を有するオレフィン共重合体に一般式



① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-136782

④3公開日 昭51.(1976)11.26

②1特願昭 50-60956

②2出願日 昭50.(1975)5.23

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

6779 45

⑤2日本分類

26(3)F116

⑤1 Int. Cl²

C08F 8/14

(ここで R³ は水素原子または炭素原子数 18 以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはこれらの結合であり、R⁴, R⁵ は炭素原子数 18 以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはこれらの結合であり、R⁴, R⁵ のいずれか一方が水素原子であつてもよい。m は 0 または 1 ないし 3 の整数である。) で示される化合物を一般式

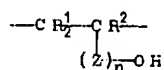


(ここで R⁶ は炭素数 8 以下のアルキル基を示す) で表わされるアルコールの存在下で反応させることを特徴とするオレフィン共重合体に芳香核を導入する方法。

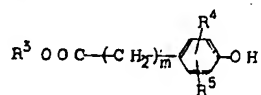
3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

一般的にオレフィン重合体は酸化や光に対する安定性を欠き、それを向上させるために各種の酸化安定剤または光安定剤の添加が行なわれている。ところがこれらの安定剤はオレフィン

- 共重合体に対して相溶性が悪く、成形時あるいは成形後に安定剤が逃散または溶出して安定効果を長期的に継続させるのは困難である。本発明者らはかかる欠陥を解決すべく逃散や溶出の少ない効果的な安定剤の開発について鋭意研究の結果、一般式

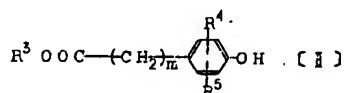


- (ここでR¹、R²は水素およびアルキル基から選ばれる基、Zはアルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基またはこれらの結合であり、nは0または1である。)で示される重合単位を有するオレフィン共重合体を使用し、この共重合体に一般式



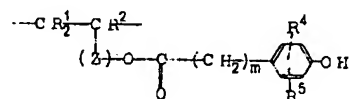
- (ここでR³は水素原子または炭素原子数18以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル

- ニルエステルとの共重合体を部分加水分解したものを用いると、前者の場合には不飽和アルコールの反応収率が低く、後者の場合には加水分解しなければならないために工程が複雑であり、上記方法は必ずしも満足すべきものではない。この問題は原料としてオレフィンと不飽和アルコールのカルボン酸エステルとの共重合体、中でもオレフィンとカルボン酸ビニルエステルとの共重合体を用いることによりかかる欠点を解決できる。この場合にも原料オレフィン共重合体と一般式

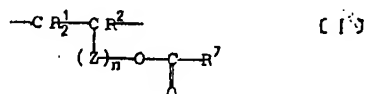


- (ここで式中R³、R⁴、R⁵およびmは前記一般式の場合と同じである。)で表わされる化合物との反応率が低いという問題があつたが、本発明はかかる欠点を解決するものである。すなわち本発明は一般式

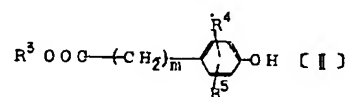
基またはこれらの結合であり、R⁴、R⁵は炭素原子数18以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはこれらの結合であり、R⁴、R⁵のいずれか一方が水素原子であつてもよい。mは0または1ないし5の整数である。)で示される化合物を反応せしめることにより得られる一般式



- (ここでR¹、R²、Z、R⁴、R⁵およびmは前記一般式の場合と同じである。)で示される重合単位を有するオレフィン共重合体が極めて有効であることを見出し、すでに特許出願を行つた(特願昭45-33851号)。しかしながらこのようなオレフィン共重合体の合成方法において、原料である水酸基含有オレフィン共重合体として、例示されているオレフィンと不飽和アルコールとの共重合体およびオレフィンとカルボン酸ビ



- (ここでR¹、R²は水素およびアルキル基から選ばれる基、Zはアルキレン基、アリーレン基、シクロアルキレン基またはこれらの結合であり、nは0または1である。R⁷は炭素原子数10以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはこれらの結合である。)で示される重合単位を有するオレフィン共重合体に一般式



- (ここでR³は水素原子または炭素原子数18以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはこれらの結合であり、R⁴、R⁵は炭素原子数18以下のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはこれらの結合であり、R⁴、R⁵のいずれか一方が水素原子であつてもよい。mは0または1ないし3の整数である。)で示され

る化合物を一般式



〔Ⅱ〕

(ここで R^6 は炭素数 8 以下のアルキル基を示す) で表わされるアルコールの存在下に反応を行なうことを特徴とする、オレフィン共重合体に芳香核を導入する方法に關するものである。

一般式〔Ⅱ〕で表わされるアルコールが存在しない場合であつても一般式〔Ⅰ〕で示される重合単位を有するオレフィン共重合体に一般式〔Ⅱ〕で示される化合物を反応させることはできるが、両者の反応率が低くて実用にならない。この系に一般式 R^6-OH で表わされるアルコールを存在させることにより反応率を大巾に上昇させることができる。

一般式〔Ⅰ〕で表わされる重合単位を有するオレフィン系共重合体としてはオレフィンと、不飽和アルコールのカルボン酸エステル、たとえば 3-ブチルアセテート、4-ペンチルアセテート、5-ヘキシルアセテート、6-ヘプテ

ニルアセテート、7-オクテニルアセテート、10-ウンデセニルアセテート、2-メチル-4-ペンチルアセテート、10-ウンデセニルプロピオネート、オクタ-2,7-ジエニルアセテート、3-ブチル-10-ウンデセノエート、4-ペンチル-10-ウンデセノエート、5-ヘキシル-10-ウンデセノエート、6-ヘプテニル-10-ウンデセノエート、7-オクテニル-10-ウンデセノエート、10-ウンデセニル-10-ウンデセノエート、10-ウンデセニルアクリレート、10-ウンデセニルアルリルアセテートなどの不飽和アルコールのカルボン酸エステルとの共重合体およびオレフィンとカルボン酸のビニルエステルとの共重合体などがあげられる。ここに使用されるオレフィンとしてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンのような α -オレフィンまたはこれらの混合物のほかに場合によつては β -オレフィンやジオレフィンも用いることができるが、好ましいのは α -オレフィンである。

オレフィンと不飽和アルコールのカルボン酸エステルとの共重合にはいわゆるチーグラ型触媒を包含する配位触媒の使用が好ましい。配位触媒を用いる共重合体の製造方法の1例としては本発明者等の出願に係わる特公昭48-37755号特許公報に示してある方法をあげることができる。

オレフィンとカルボン酸のビニルエステルとの共重合としては例えば米国特許第2200429号、米国特許第2703794号、米国特許第3325460号、特公昭34-5443号および特公昭37-690号特許公報などの各明細書に開示されているいろいろな方法が知られている。共重合体中の〔Ⅰ〕単位の含有量は目的によつて異なるが反応生成物であるオレフィン共重合体を直接繊維や成形物として使用する場合には0.001ないし1.0モル%の範囲が好ましく、オレフィン重合体に混合して用いる場合には0.01ないし40モル%、特に1.0ないし20モル%の範囲が好ましい。

一般式〔Ⅱ〕で示される化合物としては、 R^4 および/または R^5 がアルキル基、特にメチル基および/または第三ブチル基の場合が好ましく、かつまた、 R^4 および/または R^5 が水酸基に対しオルト位にあるのが好ましい。たとえば、次に示す化合物またはそのメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、ドデシル、フェニル、シクロヘキシルエステルが使用されるが、これらに限定されるものではない。具体的には次に示すものが使用される。

3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-第三ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-第三ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-第三ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-第三ブチル-5-エチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-第三ブチル-6-エチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-第三ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-第三ブチル-5-メチル-4

- ヒドロキシ安息香酸、3-第三オクチル-6-
 メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2-(3-メチ
 ル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2-(3,5-
 ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2-
 ⑤ (3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)
 酢酸、2-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシフェ
 ニル)酢酸、2-(3-第三ブチル-5-メチル-
 4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2-(3-第三
 ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)
 ⑥ 酢酸、2-(3-第三ブチル-5-エチル-4-ヒ
 ドロキシフェニル)酢酸、2-(3-第三ブチル
 -6-エチル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸、
 2-(3-第三オクチル-4-ヒドロキシフェ
 ニル)酢酸、2-(3-第三オクチル-5-メ
 ⑦ チル-4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2-
 (3-第三オクチル-6-メチル-4-ヒドロキ
 シフェニル)酢酸、3-(3-メチル-4-ヒ
 ドロキシフェニル)プロピオン酸、3-
 (3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)
 ⑧ プロピオン酸、3-(3,5-ジ第三ブチル-

チル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸、4-(3-第三ブチル-5-エチル-4-ヒドロキシアニル) 酪酸、4-(3-第三ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸、4-(3-第三ブチル-6-エチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸、4-(3-第三オクチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸、4-(3-第三オクチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸、4-(3-第三オクチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル) 酪酸。もちろんこれらの化合物の2種以上を同時にまたは段階的にオレフィン共重合体に反応させることもできる。

一般式 R^6-OH で表わされるアルコールの例として、メタノール、エタノール、 n -および 1-プロパノール、 n -、1-、sec- および tert-ブタノール、 n - および 1-ペンタノール、 n -ヘキサノール、 n -オクタノール、2-エチルヘキサノールなどの炭素原子通常8個以下、好ましくは3個以下を含む飽和脂肪族一価アルコール

4-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(3-第三ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(3-第三ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(3-第三ブチル-5-エチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(3-第三ブチル-6-エチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(3-第三オクチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(3-第三オクチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(3-第三オクチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、4-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)酪酸、4-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)酪酸、4-(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酪酸、4-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)酪酸、4-(3-第三

ルをあげることができるが、中でも好ましいものはメタノールおよびエタノールである。もちろんこれらのアルコールの2種以上を同時に添加することでもできる。アルコールの添加量は一般式(Ⅱ)で示される化合物に対してモル比で0.01ないし10の範囲が好ましく、0.01以下または10以上では高い反応率を得ることがむずかしい。

一般式〔Ⅰ〕で表わされる直合単位を有するオレフィン共重合と一般式〔Ⅱ〕で示される化合物とを反応させるには、一般に反応系を50ないし300°Cの温度、大気圧以下ないし50気圧の圧力下に維持すればよいが、その際希釈剤を使用しても差しつかえない。使用し得る希釈剤としてはキシレン、トルエン、ベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、灯油、ジメチルホルムアルミド、ジメチルスルホキシドなど通常のエステル化反応またはエステル交換反応に用いられる溶媒をあげることができる。

さらに触媒として硫酸、塩酸、リン酸、トル

⑤ エンスルホン酸などの酸類、アミン類、ナトリウム、マグネシウム、マンガン、亜鉛、パラジウム、カドミウム、スズ、鉛などの金属の酢酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩などの塩類、塩化亜鉛、三塩化アンチモンなどの金属ハロゲン化物、アルカリ金属アルコラートなどを使用すると効率的に反応を行なうことができる。

⑥ このような反応で得られた変性オレフィン共重合体は安定剤構造のフェノール基が共重合体中に固定されているために染色工程や洗浄工程を経てもフェノール基がオレフィン共重合体から脱離することがなく、その安定化効果はきわめて良好である。

⑦ 本発明の方法により得られるオレフィン共重合体はオレフィン重合体に混合されると、オレフィン重合体の安定性を向上させることができる。また直接に繊維や成形物として使用することもできる。この場合、他の公知の過酸化分解剤、紫外線吸収剤、スリッパ剤、銅害防止剤などの添加剤を混合しても何ら差しつかえない。

⑧ B、3-(3,5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル 40g、メタノール 8ml およびナトリウムメチラート 1.5g を入れ攪拌下に2時間還流加熱した。その後、この生成液からメタノール、酢酸メチルおよびキシレン 150ml を留出させ、系を室温まで冷却したのち、残留物をメタノール中に投じて生成物を粉末状で沈殿せしめた。沈殿をメタノールで繰り返し洗浄したのち、減圧乾燥し、白色粉末状生成物 41.6g を得た。

⑨ この生成物をクロロホルムに溶かして紫外吸収スペクトルを調べた結果、原料のエチレン-酢酸ビニル共重合体には見られなかつた282mμ(フェノール構造に起因する吸収)に吸収が強く現われており、しかも3-(3,5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチルの良溶媒であるアセトンで沸点下24時間抽出を行なつてもこの吸収強度は全く減じなかつた。紫外吸収スペクトルを用いて定量したところ生成物 1g あたりフェノール構造の含有量は0.72

混合は通常の方法、たとえばブレンダー、ミキサー、ニーダー、ロール等により容易に混合せしめることができる。

フェノール基を有するオレフィン共重合体の混合量は、この共重合体のフェノール基含量により変化するので決めにいが、混合後のフェノール基含量が0.001ないし1.0モル%の範囲に入るようにするのが好ましい。

オレフィン重合体としては結晶性のものの使用が好ましくポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのα-オレフィンの単独重合体、エチレンとプロピレンとの共重合体などのα-オレフィン同志の共重合体があげられるが、勿論ゴム状物でもよい。

実施例1ないし3ならびに比較例1および2

3ℓのガラス製反応器に精製キシレン1ℓ、エチレン-酢酸ビニル共重合体(エバフレックス® 150 三井ポリケミカル(株)製、メルトインデックス(MI)30、酢酸ビニル含有量33wt%)40

ミリモルであつた。

表1に示した量のプロピレン単独重合体([η]=2.47)に前記フェノール基を有するエチレン-酢酸ビニル共重合体を混合して組成物を作り、この組成物をいつたんベレットに成形し、200℃で厚さ0.15mmのプレスシートを作つた。シートから長さ70mm、幅10mm、切欠部長30mm、最細部幅5mmのダンベルを打抜き、測定試料とした。

150℃の空気循環式熱風炉の中に前記ダンベルの一端をクリップで挟んでつるし、劣化によつてダンベルが中央部で自然に切断されるまでの時間を測定した。測定結果を表1に示す。

通常のソックスレー抽出装置を用いて前記組成物10.0gを沸騰ヘキサンで24時間抽出し、その抽出液についても前記と同様に酸化安定性を測定した。表1から、容易にわかるように抽出後でも安定性は非常に良好であつた。

一方、比較のため従来ポリオレフィンの安定剤として常用されている2,6-ジ第三ブチルパ

- (5) ラクレゾールをプロピレン単独重合体に添加したもの、および無配合プロピレン単独重合体についても試験を行なったが、いずれの場合も抽出前においてさえその安定性が低く、しかも前者は抽出操作によつて無配合物と全く変わらなくなつてしまつた。またメタノールを添加せずと同様にして反応を行なつた結果、生成物中のフェノール基の含有量は0.20ミリモル/gという低いものしか得られなかつた。

表 1

	プロピレン 単独重合体 (g)	変性共重合体 (g)	組成物中のフェノール基の含有量 (ミリモル/100g)	組成物の酸化安定性(時間)	
				抽出前	抽出後
実施例 1	99.37	0.63	0.45	200以上	200以上
実施例 2	98.73	1.27	0.91	200以上	200以上
実施例 3	97.47	2.53	1.82	200以上	260以上
比較例 1 [*]	99.60	(0.40)	(1.82)	34	6
比較例 2	100	0	0	5	—

*) 比較例 1 はポリプロピレンに2,6-ジ第三ブチルクラクレゾールを単に混合した場合(したがつて、安定剤規格はポリプロピレンに固定していない。)

実施例 4

- 3ℓのガラス製反応器に精製キシレン1ℓ、プロピレン-10-ウンデセニルアセート共重合体(カルボアルコキシ基含有量0.32ミリモル/g、MI 2g/10min) 20g、3-(3,5'-ジ第三ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル7.6g、メタノール2mℓ およびナトリウムメチラート0.5gを装入して実施例1と同様に反応した結果、フェノール構造含有量0.27ミリモル/gの変性ポリプロピレン20.3gを得た。

- この変性ポリプロピレンから200℃で厚さ0.15mmのプレスシートを作り、実施例1と同じ大きさのダンベルを切抜いて酸化安定性を測定したところ、200時間経過してもタンベルは切断を起こさなかつた。またメタノールを添加しない場合にはフェノール基の含有量は0.08ミリモル/gという低いものしか得られなかつた。

実施例 5

実施例1においてメタノールの代わりにエタノール20.7mℓを添加して反応を行なつた結果、生成物中の安定剤構造であるフェノール基の含有量が0.70ミリモル/gの生成物が得られた。この生成物、すなわちフェノール基を有するエチレン-酢酸ビニル共重合体を使用して、実施例1と同様にして組成物中のフェノール基の含有量が0.45ミリモル/100gなる組成物を作り、その酸化安定性を測定したところ、200時間以上であつた。

実施例 6

実施例1においてメタノールの代わりにn-ブタノール35.3mℓを添加して反応を行なつた結果、生成物中のフェノール基の含有量は0.65ミリモル/gであつた。実施例1と同様にして組成物中のフェノール基の含有量が0.45ミリモル/100gなる組成物を作り、その酸化安定性を測定したところ200時間以上であつた。

5. 添付書類目録

- | | |
|----------|----|
| (1) 明細書 | 1通 |
| (2) 委任状 | 1通 |
| (3) 願書副本 | 1通 |

6. 前記以外の発明者

山口県岩国市室^{イワクニ ムロ}の木^キ町二丁目7番50号

古^{フル}田^タ 春^{ハル} 水^ミ

山口県岩国市室^{イワクニ ムロ}の木^キ町一丁目2番6号

岩^{イワ} 田^タ 志^シ 雄^オ